

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平9-511985

(43) 公表日 平成9年(1997)12月2日

(51) Int.Cl.⁶

C 0 1 G 23/07

識別記号

庁内整理番号

9041-4G

F I

C 0 1 G 23/07

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願平8-503231
(86) (22) 出願日 平成7年(1995)6月27日
(85) 翻訳文提出日 平成8年(1996)12月27日
(86) 国際出願番号 P C T / U S 9 5 / 0 7 5 9 6
(87) 国際公開番号 W O 9 6 / 0 0 6 9 9
(87) 国際公開日 平成8年(1996)1月11日
(31) 優先権主張番号 0 8 / 2 6 7 , 3 2 9
(32) 優先日 1994年6月28日
(33) 優先権主張国 米国 (U S)
(31) 優先権主張番号 0 8 / 4 9 4 , 6 4 2
(32) 優先日 1995年6月23日
(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 イー・アイ・デュボン・ドゥ・ヌムール・
アンド・カンパニー
アメリカ合衆国デラウェア州 19898. ウ
イルミントン. マーケットストリート1007
(72) 発明者 ゴンザーレス, ロール・アールベルトウ
アメリカ合衆国デラウェア州19711-5169.
ニューアーク. ダラスアベニュー206
(74) 代理人 弁理士 高木 千嘉 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリコンハライドの添加によって改善されたTiO₂の製造法

(57) 【要約】

プラグフロー反応器中で、TiCl₄と酸素含有ガスとの反応において、シリコンハライドを添加することによって、実質的にアナターゼを含まないTiO₂を製造するための方法が開示されている。顔料の性質、例えば光沢およびCBUは、耐久性を損なうことなく高められている。

【特許請求の範囲】

1. 蒸気の TiCl_4 、酸素含有ガスおよびアルミニウムハライドをプラグフロー反応器中で反応させ、シリコンハライドを約 1200°C ～約 1600°C の範囲のプロセス温度で導入することからなり、そしてシリコンハライドを、酸素含有ガスと TiCl_4 とを最初に接触させた所の下流の一つまたはそれ以上の箇所添加する、実質的にアナターゼを含まない TiO_2 を製造するための気相方法。
2. シリコンハライドが SiCl_4 であり、約0.1～10.0重量%の SiO_2 を供給するのに十分な量で添加される、請求項1の方法。
3. 約0.5～5.0重量%の SiO_2 を供給するのに十分な量で SiCl_4 を添加し、そしてプロセス温度が約 1400°C ～約 1600°C である、請求項2の方法。
4. 約0.5～3重量%の SiO_2 を供給する量で SiCl_4 を添加する、請求項3の方法。
5. アルミニウムハライドを TiCl_4 と予備混合し、そして酸素含有ガスがさらに気化したアルカリ金属塩を含む、請求項4の方法。
6. アルミニウムハライドが AlCl_3 であり、約0.5～10重量%の Al_2O_3 を供給するのに十分な量で添加される、請求項5の方法。
7. スクラブを冷却導管に導入する箇所で SiCl_4 を添加する、請求項6の方法。
8. 次なる表面処理工程で添加するシリカの量を低減する、請求項1の方法。
9. 請求項1の方法で製造した、 TiO_2 粒子中におよび／または TiO_2 粒子の表面に分散したシリカおよび／またはシリカ混合物を有する、実質的にアナターゼを含まない TiO_2 粒子からなる TiO_2 顔料。

【発明の詳細な説明】

発明の名称

シリコンハライドの添加によって改善されたTiO₂の製造法

関連出願のクロスリファレンス

本出願は、1994年6月28日に出願された係属中の米国特許出願第08/267,329号の一部継続出願である。

発明の背景

本発明は、酸素含有ガスおよびTiCl₄を最初に接触させた所の下流の一つまたはそれ以上の箇所で、約1200℃～約1600℃のプロセス温度で、シリコンハライドを添加することによって、プラグフロー反応器 (plug flow reactor) 中で、TiCl₄を気相酸化して実質的にアナターゼを含まないTiO₂を製造するための方法に関する。

O₂含有ガスおよびTiCl₄を、気相中で900～1600℃の温度範囲で反応させることによってTiO₂顔料を製造する方法は知られている。得られたTiO₂粒子と遊離塩素の熱いガス状浮遊物を反応器から排出し、約5～100秒内に、素早く600℃以下に冷却しなければならない。この冷却は、望ましくないTiO₂粒子サイズ成長を抑え、粒子の凝集を最小にするために、導管、すなわち煙道中で行う。顔料生成物の性質、例えばカーボンブラックのアンダートーン (CBU) および光沢は、それぞれ一次粒子 (primary particle) のサイズおよび粒子の凝集と相関関係にある。TiO₂の凝集が大きい場合、所望の顔料の性質を得るためには、超微粉碎して凝集体のサイズを減少するなどの、エネルギー集約的で費用がかかる方法で微粉碎または粉碎しなければならない。さらに、TiO₂の二つの結晶構造、ルチルおよびアナターゼが生じる。ルチル形TiO₂は、いずれも重要な性能特性である耐久性および屈折率が高いので好ましい。アナターゼ形TiO₂は、本質的にルチル形

TiO₂よりも耐久性に乏しく、反射率もより低い。アナターゼ相が存在すると、特に耐久性に悪影響を及ぼすと考えられる。たとえ低レベルのアナターゼでも、完成したTiO₂顔料の耐久性に影響する。酸化段階で珪素化合物を添加するとアナターゼの形成が促進されることは、先行技術でよく知られている。

以前は、 TiCl_4 を酸素含有ガスと反応させる前に、揮発性珪素化合物と TiCl_4 を予備混合することによって、粒子サイズを制御していた。例えば、英国特許第689,123号には、揮発性珪素化合物およびアルミニウム化合物を TiCl_4 と予備混合し、酸化してルチルが90%を超える TiO_2 顔料を得ることが開示されている。そこでは、アルミニウムはルチル促進剤として作用するが、またより粗い粒子を形成することにもなり、そして珪素化合物は粒子サイズを減少させるよう作用している。

米国特許第3,219,468号は、ダイナミックベッド反応器 (dynamic bed reactor) における方法を提供しており、他のすべての反応体とは別にシリコンハライドを添加することが開示されている。しかしながら、そこでは、温度は 1200°C より上に上昇せず、0.3%未満の SiO_2 しか存在しない。より高い濃度のシリコンハライドを使用する場合は、より多くのアナターゼが形成される。

従って、粒子サイズが低減された、凝集の少ない、改善された品質の TiO_2 顔料を製造し、このようにして粉碎操作の必要を少なくすると同時に TiO_2 顔料の耐久性を損なうことなくアナターゼの形成を排除する方法が必要とされている。

発明の概要

本発明によれば、プラグフロー反応器中で TiCl_4 蒸気、酸素含有ガスおよびアルミニウムハライドを反応させ、約 1200°C ～約 1600°C の範囲のプロ

セス温度でシリコンハライドを導入することからなる、実質的にアナターゼを含まない TiO_2 を製造するための気相方法が提供されるが、シリコンハライドは最初に酸素含有ガスと TiCl_4 とを接触させた所よりも下流の一つまたはそれ以上の箇所で添加される。

本発明の方法は、 TiO_2 顔料の品質を改善して、粒子サイズを低減し、凝集を少なくし、これによって粉碎操作の必要が減ると同時に実質的にアナターゼの形成が排除されることがわかった。さらに、 TiO_2 顔料生成物の性質、例えば光沢およびカーボンブラックの底色が、耐久性を損なうことなく改善され、 TiO_2 製造法における経済的利益が得られる。驚くべきことに、本方法では、酸化中にシリコンハライドを高濃度で添加して、実質的にアナターゼを含まない TiO_2 を製造する。

先行技術では、アナターゼ促進剤として知られている珪素化合物のより低い濃度で、より多くのアナターゼが形成している。本発明の別の利点は、次なる表面処理工程で添加するシリカの量を加減する融通性があることである。表面処理の間に添加するシリカを減少すると、粉碎がより容易になる。さらに、最初に酸素と TiCl_4 とを接触させる所よりも下流の一つまたはそれ以上の箇所でシリコンハライドを導入することで、反応領域の汚れが実質的に排除される。つまり、シリコンハライドを TiCl_4 と一緒に導入すると、シリカが反応容器の内側に付着し、反応容器を詰まらせる傾向がある。

発明の詳述

TiCl_4 の気相酸化による TiO_2 の製造はよく知られており、米国特許第2,488,439号および同第2,559,638号に開示されており、これらの特許の教示は参照により本明細書に組み込まれている。本発明は、特に上記方法の改善に関する。

TiCl_4 を蒸発させ、約300～約650℃の温度に予熱し、そして反応容器の

反応領域に導入する。酸化反応中に形成する全固体を基準にして、約0.5～約10重量%、好ましくは約0.5～約5%、そしてさらに好ましくは約0.5～約2重量%の Al_2O_3 を供給するのに十分な量の、アルミニウムハライド、例えば AlCl_3 、 AlBr_3 、 AlI_3 、好ましくは AlCl_3 を、 TiCl_4 と完全に混合した後で反応容器の反応領域に導入する。別の実施態様では、アルミニウムハライドを、下流でシリコンハライドと共に部分的にまたは完全に添加することができる。

酸素含有ガスを少なくとも1200℃に予熱し、そして TiCl_4 の供給流れの入口とは別の入口から、反応領域中に連続的に導入する。水はルチル促進効果を有する傾向がある。反応体は含水であるのが望ましい。例えば、酸素含有ガスには、 H_2O の形態で水素が含まれ、そして、水素は製造した TiO_2 を基準にして約0.01～0.3重量%、好ましくは0.02～0.2重量%の範囲であることができる。また、場合により、酸素含有ガスには、気化したアルカリ金属塩、例えば無機カリウム塩、有機カリウム塩等が含まれ、特に好ましいのは CsCl および KCl 等であり、核剤(nucleant)として作用する。

本発明の実施においては、 TiCl_4 流れを添加する所から下流で、シリコンハラ

イドを添加する。シリコンハライドの正確な添加点は、反応器のデザイン、流速、温度、圧力および製造速度に依存すると考えられるが、実質的にアナターゼを含まない TiO_2 並びに凝集および粒子サイズへの望ましい影響を得るには、試験によって容易に定めることができる。例えば、シリコンハライドは、 TiCl_4 と酸素含有ガスを最初に接触させた所よりも下流の一つまたはそれ以上の箇所での添加することができる。特に、シリコンハライドを添加する箇所での反応塊の温度は、約5～100psig、好ましくは15～70psig、そしてさらに好ましくは40～60psigの圧力で、約1200℃～

約1600℃、好ましくは約1400℃～約1600℃の範囲である。また、より高い温度およびより高い圧力もルチルの形成を助ける。添加点は、反応体が最初に接触した後、約0.002～約2秒、好ましくは約0.005～約0.3秒までの間に反応体または反応生成物が移動する距離を超えない下流点であることが多い。 SiCl_4 の添加点を定める別の例は、 TiCl_4 と酸素とを最初に接触させた後、煙道の内径の約3～6の最小長さのところである。

適切なシリコンハライドには、 SiCl_4 、 SiBr_4 、および SiI_4 が含まれ、 SiCl_4 が好ましい。 SiCl_4 は、蒸気または液体のいずれかとして導入することができる。好ましい実施態様では、米国特許第2,721,626号により詳細に記載されているように、冷却中に煙道の内部の TiO_2 の付着を最小にするために精錬用の粒子またはスクラブ (scrub) を添加する導管または煙道中の下流で SiCl_4 を添加するが、この特許の教示は参照により本明細書に組み込まれている。この実施態様では、 SiCl_4 を単独でまたはスクラブと同じ箇所での添加することができる。液体の SiCl_4 を添加する場合は、液体を細かく分散させ、素早く気化させる。

添加されたシリコンハライドを TiO_2 中にシリカおよび／またはシリカ混合物として配合するということは、シリカおよび／またはシリカ混合物を TiO_2 粒子中および／または TiO_2 の表面上に表面コーティングとして分散させることを意味する。シリコンハライドは、酸化反応中に形成する全固体すなわち TiO_2 (基剤) を基準にして、約0.1～約10重量%の SiO_2 、好ましくは約0.5～5重量%の SiO_2 、そしてさらに好ましくは約0.5～3重量%の SiO_2 を供給するのに十分な量で添加され

る場合が多い。一般的には、本明細書に記載するような TiO_2 の性質を改善するには、 SiO_2 の量が多いのが望ましい。 TiCl_4 と O_2 を最初に接触させた後に、下流で SiCl_4 を供給すると、ルチルの形成が助長され、粒子サイズが制御され、そして凝集が制限され

る。

反応体の流れを混合する結果、 TiCl_4 、 AlCl_3 および SiCl_4 の実質的に完全な酸化が起こるが、転化限界は、温度および熱化学平衡によって定まる。 TiO_2 の固体粒子が生ずる。塩素および残留ガスの混合物中の TiO_2 粒子の浮遊物を含む反応生成物を、 1200°C をかなり超える温度で反応領域から運び出し、煙道中で急速冷却させる。冷却は、当分野で知られており、かつ上記した慣用の手段のいずれによっても実施することができる。

TiO_2 顔料は、サイクロンによるまたは静電的な分離手段、多孔質媒体を通しての濾過等を含む慣用の分離処理によって、冷却した反応生成物から回収される。回収した TiO_2 を、表面処理、微粉碎、粉碎または、碎解処理に付し、所望のレベルの凝集を得る。本発明で添加するシリカは、所望により次なる表面処理工程で添加するシリカの量を低減する融通性があることは、当業者によって高く評価されると考えられる。

本明細書では、実質的にアナターゼを含まないというのは、アナターゼの形成が約0.7%未満、好ましくは0.5%以下、そしてさらに好ましくは0.2%以下である TiO_2 のことであると定義している。

本明細書では、プラグフロー反応器または管路反応器は、約50フィート/秒（約15m/秒）またはそれを超える速度で一方向の流れを有し、バックミキシングを実質的にほとんどまたは全く示さない、導管の形態の反応器のことである。

TiO_2 顔料生成物を、カーボンブラックのアンダートーン(CBU)、粒子サイズの尺度について試験した。CBUが高いほど、粒子はより小さくなる。塗料に使用する TiO_2 についての典型的なCBUは約10である。CBUは、適切な液体、例えば淡色の油、および標準的な重量の試料並びに標準的なカーボンブラックと一緒に混練することによって測定する。混合物をパネ

ル上に、標準的な混合物と共に塗り広げ、灰色の混合物の相対的青さを観察する。微細な粒子は、より青味がかかったアンダートーン、すなわちより高いCBUを示す。実施例に示したCBU値は、米国特許第2,488,440号により詳細に記載されている方法によって測定し、この特許の教示は、そこで使用されている100ではなしに10の等級すなわち値を使用することを除いて、本明細書中に参照により組み込まれている。

顔料生成物の粒子サイズ分布は、定水準の超音波処理によって水性懸濁液中に分散させた後、Sedigrph® (Micromeritics Instrument Corp.,

Norcross, GA) を用いた沈降分析によって測定した。酸化基剤の粒子サイズの測定および%>0.6ミクロン画分は、完成品のピーク光沢のポテンシャル、つまりいかなる妥当性のあるエネルギー水準を適用しても超えることができない値を示す。さらに、酸化基剤の品質を改善するのに必要な粉碎エネルギーが少なくなる。

本発明をさらに明確に理解するために、以下の実施例は例示であると解釈され、以下にある本発明の原理を限定するものではない。

実施例

比較例 1

酸化反応中に形成する全固体を基準にして、0.17重量%の SiO_2 を供給するのに十分な量で、 SiCl_4 を TiCl_4 供給物と予備混合した。また、この TiCl_4 供給物には、酸化反応中に形成する全固体を基準にして、1.2重量%の Al_2O_3 を供給するのに十分な量で、完全に予備混合された AlCl_3 が含まれている。 TiCl_4 供給物を蒸発させ、460℃に予熱し、 TiO_2 顔料生成物の製造速度が10トン/時に対応する速度で、反応領域中に導入した。同時に、予熱した酸素を、 TiCl_4 入口に隣接した別の入口を通して連続的に導入した。水に溶解した微量の KCl を酸素流れに添加したが、これは英国特許第

922,671号および米国特許第3,208,866号に記載されており、この教示は参照により本明細書中に組み込まれている。 SiCl_4 の添加点での反応塊の温度は、約800～

900℃であった。反応体の流れを急速に混合した。5フィート（1.5メートル）下流（または TiCl_4 と酸素を最初に接触させたところから約0.02～0.04秒のところ）の位置で、反応領域の反応温度は、約1180℃と推定され、圧力は22psigであった。反応器中に形成した二酸化チタン顔料のガス状浮遊物を排出し、素早く冷却した。 TiO_2 顔料を慣用の方法によって冷却したガス状生成物から分離した。次いで、回収した TiO_2 顔料を、慣用の顔料処理方法によって処理し、所望のテキスチャーに粉碎した。 SiCl_4 を添加すると、生成物のCBUは8であり、粉末X線回折で検出するとアナターゼの形成は3.0%であった。

比較例 2

酸化反応中に形成する全固体を基準にして、0.5重量%の SiO_2 および1重量%の Al_2O_3 を供給するのに十分な量で、 SiCl_4 を TiCl_4 供給物と予備混合したのを除いて、比較例1の方法を繰り返した。 TiCl_4 供給物を蒸発させ、400～430℃に予熱し、 TiO_2 顔料生成物の製造速度が4トン／時に対応する速度で、反応領域中に導入した。さらに、5フィート（1.5メートル）下流（または TiCl_4 と酸素を最初に接触させたところから約0.02～0.04秒のところ）の位置で、反応領域の反応温度は、約1400～1500℃と推定され、圧力は45psigであった。 SiCl_4 を添加すると、生成物のCBUは12.7から15.2に改善されたが、粉末X線回折で検出するとアナターゼの形成は0.7%であった。

実施例 3

SiCl_4 を TiCl_4 供給物に添加しないことを除いて、比較例2に記載した方法を繰り返した。代わりに、5フィート（1.5メートル）下流（または

TiCl_4 と酸素を最初に接触させたところから約0.02～0.04秒のところ）の位置で、スクラブと同じ位置で、酸化反応中に形成する全固体を基準にして1.0重量%の SiO_2 を供給するのに十分な量で、細かく分散した液体として SiCl_4 を反応器に供給した。対照および試験条件で、 TiCl_4 の温度は425℃であり、酸素の温度は1590℃であった。 SiCl_4 の注入点での反応領域の反応塊の推定温度は、約50psigの圧力で、約1400～1500℃であった。製造速度は、4.5トン／時であった。CBUは9.7から12.6に改善され、X線回折によればアナターゼの形成は実質的に測定

できなかった。また、 >0.6 ミクロン粒子のパーセントは、プロセスへの SiCl_4 添加なしで33.5%から、 SiCl_4 を添加すると22%に減少することがわかった。

耐久性

実施例3の生成物を次なる表面処理工程にかけ、得られた完成品を長期間のフロリダ暴露チョーク退色試験に付した。チョーク退色の結果は、完成品、すなわち実施例3に記載した比較条件下で SiCl_4 を添加せずに製造した、 $>99.8\%$ ルチル TiO_2 のチョーク退色結果に匹敵していた。これは、本発明の方法によって製造した生成物の耐久性が失われていないことを示している。さらなる比較では、アナターゼ顔料、Kronos 1070 (Kronos, Leverkusen, Germanyより入手可能)のチョーク退色を試験したが、これは容易に白亜化(chalk)するので、チョーク退色値を計算することができなかった。これは、ルチル形 TiO_2 がアナターゼ形 TiO_2 より高い耐久性を有することを示している。

このように、ある程度特定して、本発明を記載し、説明してきたが、これは以下の請求の範囲を限定するものではなく、請求の範囲の各要件およびそれと同等のものに相当する範囲を与えるものであることを認識すべきである。

【手続補正書】特許法第184条の8

【提出日】1996年4月24日

【補正内容】

請求の範囲

1. 蒸気の TiCl_4 、酸素含有ガスおよびアルミニウムハライドをプラグフロー反応器中で反応させ、そしてシリコンハライドを約 1200°C ～約 1600°C の範囲のプロセス温度で導入することからなり、そしてシリコンハライドを、酸素含有ガスと TiCl_4 とを最初に接触させた所の下流の一つまたはそれ以上の箇所で添加して実質的にアナターゼを含まない TiO_2 が製造される、実質的にアナターゼを含まない TiO_2 を製造ための気相方法。
2. シリコンハライドが SiCl_4 であり、約0.1～10.0重量%の SiO_2 を供給するのに十分な量で添加される、請求項1の方法。
3. 約0.5～5.0重量%の SiO_2 を供給するのに十分な量で SiCl_4 を添加し、そしてプロセス温度が約 1400°C ～約 1600°C である、請求項2の方法。
4. 約0.5～3重量%の SiO_2 を供給する量で SiCl_4 を添加する、請求項3の方法。
5. アルミニウムハライドを TiCl_4 と予備混合し、そして酸素含有ガスがさらに気化したアルカリ金属塩を含む、請求項4の方法。
6. アルミニウムハライドが AlCl_3 であり、約0.5～10重量%の Al_2O_3 を供給するのに十分な量で添加される、請求項5の方法。
7. スクラブを冷却導管に導入する箇所で SiCl_4 を添加する、請求項6の方法。
8. 次なる表面処理工程で添加するシリカの量を低減する、請求項1の方法。
9. 請求項1の方法で製造した、 TiO_2 粒子中におよび／または TiO_2 粒子の表面に分散したシリカおよび／またはシリカ混合物を有する、実質的にアナターゼを含まない TiO_2 粒子からなる TiO_2 顔料。

【手続補正書】

【提出日】1997年4月17日

【補正内容】

特許請求の範囲

1. 蒸気の TiCl_4 、酸素含有ガスおよびアルミニウムハライドをプラグフロー反応器中で反応させ、そしてシリコンハライドを $1200^\circ\text{C} \sim 1600^\circ\text{C}$ の範囲のプロセス温度で導入することからなり、そしてシリコンハライドを、酸素含有ガスと TiCl_4 とを最初に接触させた所の下流の一つまたはそれ以上の箇所添加して実質的にアナターゼを含まない TiO_2 が製造される、実質的にアナターゼを含まない TiO_2 を製造するための気相方法。

2. シリコンハライドが SiCl_4 であり、0.1～10.0重量%の SiO_2 を供給するのに十分な量で添加される、請求項1の方法。

3. 請求項1の方法で製造した、 TiO_2 粒子中におよび／または TiO_2 粒子の表面に分散したシリカおよび／またはシリカ混合物を有する、実質的にアナターゼを含まない TiO_2 粒子からなる TiO_2 顔料。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C01G23/07		Inter. Appl. No. PCT/US 95/07596
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C01G		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claims No.
X	FR,A,1 372 987 (LAPORTE TITANIUM LIM) 31 December 1964 see page 15; claims 1,2 ---	1-4,6,9
A	US,A,3 214 284 (W.L. WILSON) 26 October 1965 see column 12; claim 21 ---	1-6
A	US,A,2 980 509 (W. FREY) 18 April 1961 see claims 8,9 ---	1-4,6,9
A	US,A,3 434 799 (W.L. WILSON) 25 March 1969 see example 1 ---	1-6
A	FR,A,1 579 699 (BRITISH TITAN PRODUCTS) 29 August 1969 -----	
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "Δ" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 30 October 1995		Date of mailing of the international search report 27. 11. 95
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 LV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer LIBBERECHT, E

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/US 95/07596

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR-A-1372987	31-12-64	BE-A- 639471	
US-A-3214284	26-10-65	NONE	
US-A-2980509	18-04-61	NONE	
US-A-3434799	25-03-69	NONE	
FR-A-1579699	29-08-69	DE-A- 1767987	09-03-72
		GB-A- 1226554	31-03-71
		US-A- 3552995	05-01-71

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

フロントページの続き

(81) 指定国 EP (AT, BE, CH, DE,
DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M
C, NL, PT, SE), AU, CA, JP, MX, S
G